

PAT-NO: JP02004296181A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004296181 A
TITLE: LITHIUM SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: October 21, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YANAI, ATSUSHI	N/A
YANAGIDA, KATSUISA	N/A
KIDA, YOSHINORI	N/A
IKEMACHI, TAKAAKI	N/A
NOMA, TOSHIYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SANYO ELECTRIC CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2003084871
APPL-DATE: March 26, 2003

INT-CL (IPC): H01M010/40 , H01M004/02 , H01M004/58

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve discharging state maintaining characteristic in a lithium secondary battery having a negative electrode containing a negative active material, a positive electrode containing a positive active material, and a nonaqueous electrolyte containing γ -butyrolactone as a main solvent.

SOLUTION: A carbon material containing 15 ppm or more of sulfur element, preferably 20 ppm or more is used as the negative active material, the sulfur element in the nonaqueous electrolyte is limited to 4 ppm or less, a film forming agent such as vinylene carbonate and/or vinyl ethyl carbonate is preferably contained in the nonaqueous electrolyte, and lithium tetrafluoroborate is contained as an electrolyte salt.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-296181

(P2004-296181A)

(43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	A 5HO29
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	D 5HO50
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-84871 (P2003-84871)	(71) 出願人	000001889
(22) 出願日	平成15年3月26日 (2003.3.26)		三洋電機株式会社
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
		(74) 代理人	100095382
			弁理士 目次 誠
		(74) 代理人	100086597
			弁理士 宮▼崎▲ 主税
		(72) 発明者	柳井 敦志
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
			洋電機株式会社内
		(72) 発明者	柳田 勝功
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
			洋電機株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極活物質を含む負極と、正極活物質を含む正極と、ガンマブチロラクトンを主溶媒として含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、放電保存特性を改善する。

【解決手段】 負極活物質として、硫黄元素を15ppm以上、好ましくは20ppm以上含む炭素材料を用い、非水電解液中の硫黄元素を4ppm以下にすることを特徴としており、非水電解液中には、好ましくはビニレンカーボネート及び／またはビニルエチレンカーボネートなどの被膜形成剤が含まれており、電解質塩として四フッ化ホウ酸リチウムが含まれていることを特徴としている。

【選択図】 なし

10

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極活物質を含む負極と、正極活物質を含む正極と、ガンマブチロラク톤を主溶媒として含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池において、前記負極活物質が硫黄元素を 15 ppm 以上含む炭素材料であり、前記非水電解液中の硫黄元素が 4 ppm 以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】

前記負極活物質が硫黄元素を 20 ppm 以上含むことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】

前記非水電解液に、ビニレンカーボネート及び／またはビニルエチレンカーボネートが含まれていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】

前記負極活物質が珪素元素を 25 ppm 以上含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】

前記負極活物質中の鉄元素が 60 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】

前記非水電解液に、電解質塩として四フッ化ホウ酸リチウムが含まれていることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に関するものであり、詳細にはガンマブチロラク톤を主溶媒として用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

正極活物質としてリチウムニッケル酸化物またはリチウムコバルト酸化物を用い、負極活物質として炭素材料を用いたリチウム二次電池が、約 4 V の電圧を有し、高容量であることから、活発に研究されている。ガンマブチロラク톤は、高沸点溶媒であり、熱的に安定な溶媒であるため、ガンマブチロラク톤を電解液の溶媒として用いたリチウム二次電池は、今後有望な電池と考えられる。

【0003】

【特許文献 1】

特開 2002-164051 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、電解液の溶媒にガンマブチロラク톤を用いたリチウム二次電池において、負極活物質として天然黒鉛を用いた場合、その表面にリチウムイオンを良好に透過する被膜が形成されないため、充放電が困難となり、また放電状態での保存時に容量が低下するという問題があった。本発明者等は、このような問題を解決する手法として、炭素材料中に含有される硫黄元素の量に着目した。特許文献 1 においては、負極活物質として黒鉛化が進んでいない黒鉛を用いることが提案されており、黒鉛の不純物でありリチウムイオンと副反応を起こすと考えられる硫黄の含有量が 1000 ppm 以下であることが好ましい旨開示されている。すなわち、炭素材料中の硫黄の含有量を 1000 ppm 以下とすることにより、リチウムイオンの吸蔵・放出量を増加させることができ、非水溶媒の還元分解を低減することができる旨開示されている。

【0005】

しかしながら、特許文献 1 においては、電解液の溶媒としてエチレンカーボネートが好ま

しい旨記載されており、電解液の溶媒としてガンマブチロラクトンを用いた場合の放電保存特性については何ら記載されていない。

【0006】

本発明の目的は、ガンマブチロラクトンを主溶媒として用いたリチウム二次電池であって、放電保存特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、負極活物質を含む負極と、正極活物質を含む正極と、ガンマブチロラクトンを主溶媒として含む非水電解液とを備えたリチウム二次電池であり、負極活物質が硫黄元素を15ppm以上含む炭素材料であり、非水電解液中の硫黄元素が4ppm以下であることを特徴としている。

10

【0008】

ガンマブチロラクトンを主溶媒とする非水電解液を用いた電池においては、負極活物質である炭素材料の表面にイオン透過性の良好な被膜が形成されにくく、このため長期保存または高温保存等において容量が低下し、放電保存特性が悪くなると考えられる。

【0009】

本発明に従い、負極活物質として、硫黄元素を15ppm以上含む炭素材料を用い、硫黄元素が4ppm以下である非水電解液を用いることにより、放電保存特性を向上させることができる。これは、このような炭素材料及び非水電解液を用いることにより、リチウムイオン透過性が良好な被膜が炭素材料の表面に形成されるためであると考えられる。

20

【0010】

炭素材料中に硫黄が15ppm以上含有されることにより、リチウムと硫黄との化合物が炭素材料の表面に生成し、これを起点にして緻密な被膜が形成されるものと思われる。炭素材料は、硫黄元素を20ppm以上含むことがさらに好ましい。しかしながら、炭素材料中の硫黄の量が多くなりすぎると、リチウムと硫黄との化合物の量が多くなり、充放電効率が低下するなど充放電特性に悪影響が生じるおそれがある。従って、炭素材料中の硫黄元素の量は1000ppm以下であることが好ましく、さらに好ましくは200ppm以下であり、特に好ましくは50ppm以下である。

【0011】

非水電解液中に硫黄元素が4ppmより多く存在すると、理由は定かではないが、電解液中の硫黄が、炭素材料表面に生成した被膜に対して反応性を示し、被膜が不安定になると考えられる。

30

【0012】

本発明において、非水電解液には、ビニレンカーボネート及びビニルエチレンカーボネートなどの重合性を有する被膜形成剤が含有されていることが好ましい。このような被膜形成剤が含有されることにより、さらに良好で緻密な被膜が炭素材料表面に形成されることが考えられる。このような被膜形成剤は、溶媒及び溶質を含む非水電解液100重量部に対して、2重量部以上含まれていることが好ましく、2～10重量部含まれていることがさらに好ましい。

【0013】

本発明において、負極活物質である炭素材料には、珪素元素が25ppm以上含まれていることが好ましい。この理由の詳細は明らかでないが、珪素元素が含有されることにより、放電保存特性を低下させる活性な部位が減少するためであると考えられる。なお、珪素元素の含有量は、200ppm以下であることが好ましい。

40

【0014】

また、本発明において、負極活物質である炭素材料中の鉄元素は60ppm以下であることが好ましい。鉄元素が含有されることにより、酸化還元され易くなり、充放電特性が低下するためと考えられる。

【0015】

本発明において負極活物質として用いる炭素材料は、リチウム二次電池の負極活物質とし

50

て用いることができ、硫黄元素の含有量が15ppm以上であれば特に限定されるものではないが、X線回折により求められる(002)面の面間隔(d_{002})が0.335~0.338nmの範囲であり、かつc軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が30nm以上であるものが好ましく、さらには面間隔(d_{002})が0.335~0.336nmの範囲であり、かつ結晶子の大きさ(L_c)が100nm以上のものが特に好ましい。このような炭素材料を用いることにより、放電容量をさらに高めることができる。

【0016】

本発明において用いる正極活物質としては、リチウム二次電池に用いることができる正極活物質であれば特に限定されるものではなく、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物が例示される。具体的には、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_xCo_yO_2$ ($x+y=1$ 、 $0<x<1$) の式で表されるものが挙げられる。また、 $LiNi_aCo_bM_cO_2$ (ここで、Mは、Mn、Fe、Zn、Ti、Cr、Mg、Al、Cu、及びGaから選ばれる少なくとも1種であり、a、b、及びcは、 $a+b+c=1$ 、 $0<a<1$ 、 $0<b<1$ 、及び $0<c$ を満足する数である。) の式で表されるものも例示される。

【0017】

本発明において、非水電解液には、ガンマブチロラクトンが主溶媒として用いられる。従って、ガンマブチロラクトンは、溶媒全体に対し、90%以上含まれていることが好ましく、95%以上含まれていることがさらに好ましい。ガンマブチロラクトンと併用することができる溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0018】

また、上述のように、良好で緻密な被膜を形成するために、二重結合等の重合性基を有するカーボネート等の被膜形成剤が含有されていることが好ましい。

また、ガンマブチロラクトンはポリプロピレン製などのセパレーターに濡れにくいいため、セパレーターを濡らすために界面活性剤が電解液に添加されていることが好ましい。このような界面活性剤としては、リン酸トリオクチルなどが挙げられる。このような界面活性剤の添加量は、溶媒と溶質(電解質塩)を含む非水電解液100重量部に対し、0.01~10重量部であることが好ましい。

【0019】

本発明において非水電解液に用いる溶質(電解質塩)としては、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(C_1F_{2l-1}SO_2)(C_mF_{2m-1}SO_2)$ (l, m は1以上の整数)、 $LiC(C_pF_{2p-1}SO_2)(C_qF_{2q+1}SO_2)(C_rF_{2r-1}SO_2)$ (p, q, r は1以上の整数)などが挙げられる。特に、 $LiBF_4$ (四フッ化ホウ酸リチウム)を含むことにより、安定な被膜が形成されるので、これを溶質として少なくとも含んでいることが好ましい。溶質の含有量は、非水電解液において、0.1~1.5モル/リットルの濃度であることが好ましく、さらに好ましくは0.5~1.5モル/リットルの濃度である。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0021】

〔正極の作製〕

正極活物質($LiCoO_2$)と導電剤(炭素粉末)とを90:5の重量比で混合し、正極合剤を得た。そして、結着剤としてのフッ素樹脂粉末(ポリフッ化ビニリデン)をN-メチル-2-ピロリドンに溶解させた溶液に、上記正極合剤を添加し、正極合剤とポリフッ

化ビニリデンとが 95 : 5 の重量比になったスラリーを調製した。このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体にドクターブレード法によって塗布し、乾燥後、これを圧延し、正極を作製した。

【0022】

〔負極の作製〕

負極活物質として、以下の硫黄含有量、珪素含有量、及び鉄含有量である炭素粉末 a ~ d を用いた。なお、各含有量は、ICP（誘導結合高周波プラズマ）発光分光分析法によって測定された値である。

【0023】

炭素粉末 a : 硫黄含有量 44 ppm、珪素含有量 78 ppm、鉄含有量 48 ppm 10

炭素粉末 b : 硫黄含有量 16 ppm、珪素含有量 40 ppm、鉄含有量 26 ppm

炭素粉末 c : 硫黄含有量 7 ppm、珪素含有量 7 ppm、鉄含有量 76 ppm

炭素粉末 d : 硫黄含有量 85 ppm、珪素含有量 30 ppm、鉄含有量 30 ppm

炭素粉末 97.5 重量部に、スチレンブタジエンゴム (SBR) 1 重量部、カルボキシメチルセルロース (CMC) 1.5 重量部を混合して、負極合剤とし、これを水に分散させてスラリーを調製した。このスラリーを負極集電体である銅箔の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥した後、圧延して各負極を作製した。

【0024】

〔電解液の作製〕

ガンマブチロラクトンに LiBF_4 を 1.2 モル/リットルの濃度となるように溶解し、この溶液 100 重量部に対して、界面活性剤としてのリン酸トリオクチルを 5 重量部、ビニレンカーボネートを 4 重量部添加して、電解液を調製した。 20

【0025】

〔電池の組み立て〕

イオン透過性のポリプロピレン製微多孔膜をセパレーターとして用いた。このセパレータを数周巻いた後、正極と負極の間にセパレータを介在させスパイラル状に巻き取って電極体を作製した。このとき、電極体から正極及び負極のそれぞれの集電リードが長手方向において互いに逆向きに突き出るように巻き取りを行った。この電極体を電池缶内に挿入し、電極缶底部に負極リードをスポット溶接により取り付け、正極リードを電池蓋底部に同様にして取り付けた。電解液を注入した後、封口して、以下の各電池を作製した。負極活物質である炭素粉末 a ~ d と、各電池との関係は以下の通りである。 30

【0026】

本発明電池 A1 : 炭素粉末 a

本発明電池 A2 : 炭素粉末 b

比較電池 X1 : 炭素粉末 c

比較電池 X2 : 炭素粉末 d

【0027】

〔放電保存特性の評価〕

上記各電池について、放電保存特性を以下のようにして評価した。保存条件としては、温度 : 60℃、期間 : 20 日間とし、保存前及び保存後の放電容量を測定し、以下の式で求められる容量低下率を算出した。 40

【0028】

容量低下率 (%) = $[1 - (\text{保存後の放電容量}) \div (\text{保存前の放電容量})] \times 100$

保存前及び保存後の充放電は以下のようにして行った。

【0029】

25℃にて、1.7 A の定電流で電圧が 4.2 V に達するまで充電し、さらに 4.2 V の定電圧で電流値が 0.075 A に達するまで充電した。その後、25℃にて、0.34 A の定電流で、電圧が 2.75 V に達するまで放電した。

各電池の容量低下率を表 1 に示す。

【0030】

〔電解液中の硫黄含有量の測定〕

電池組み立て後の電解液を抽出し、ＩＣＰ発光分光分析法により、電解液中の硫黄含有量を測定した。

【００３１】

なお、この方法による硫黄含有量の検出限界は、４ｐｐｍである。従って、この方法で硫黄含有量を検出できなかったものについては、４ｐｐｍ未満としている。

【００３２】

【表１】

		炭素粉末	硫黄含有量 (ppm)	珪素含有量 (ppm)	鉄含有量 (ppm)	電解液中の 硫黄含有量 (ppm)	容量低下率 (%)
本発明電池	A1	a	44	78	48	4 未満	1
	A2	b	16	40	26	4 未満	19
比較電池	X1	c	7	7	76	4 未満	24
	X2	d	85	30	30	27	100

10

【００３３】

表１から明らかなように、本発明電池Ａ１及びＡ２は、比較電池Ｘ１に比べ、容量低下率が小さくなっており、放電保存特性に優れていることがわかる。このことから、炭素材料中に含まれる硫黄含有量は１５ｐｐｍ以上が好ましいことがわかる。特に、硫黄含有量が２０ｐｐｍ以上の炭素材料を用いた本発明電池Ａ１は、本発明電池Ａ２よりも良好な放電保存特性を示しており、硫黄含有量は２０ｐｐｍ以上がさらに好ましいことがわかる。

20

【００３４】

比較電池Ｘ２のように、電解液中の硫黄含有量が４ｐｐｍよりも多くなると、容量低下率が非常に大きくなり、放電保存特性が悪くなることがわかる。これは、保存中に電解液中の硫黄が炭素材料表面の被膜と副反応を起こし、被膜の安定性が低くなったためと考えられる。

【００３５】

【発明の効果】

以上のように、本発明に従うことにより、ガンマブチロラクトンを主溶媒として用いたりチウム二次電池において、放電保存特性、すなわち放電状態における保存特性を高めることができる。

30

フロントページの続き

(72)発明者 喜田 佳典

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 池町 隆明

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 能間 俊之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AK03 AL06 AM03 AM04 AM05 AM07 EJ04 EJ12 HJ01

5H050 AA09 CA08 CB07 DA18 EA08 EA24 HA01

[Claim(s)]

[Claim 1]

In the lithium secondary battery equipped with the negative electrode containing negative electrode active material, the plus terminal containing positive active material, and the nonaqueous electrolyte which contains gamma butyrolactone as main solvents,
The lithium secondary battery characterized by for said negative electrode active material being the carbon material containing 15 ppm or more of sulfur elements, and the sulfur element in said nonaqueous electrolyte being 4 ppm or less.

[Claim 2]

The lithium secondary battery according to claim 1 characterized by said negative electrode active material containing 20 ppm or more of sulfur elements.

[Claim 3]

The lithium secondary battery according to claim 1 or 2 characterized by containing vinylene carbonate and/or vinyl-polymers ethylene carbonate in said nonaqueous electrolyte.

[Claim 4]

Claim 1 characterized by said negative electrode active material containing 25 ppm or more of silicon elements - a lithium secondary battery given in any 1 clause of three.

[Claim 5]

Claim 1 characterized by the iron element in said negative electrode active material being 60 ppm or less - a lithium secondary battery given in any 1 clause of four.

[Claim 6]

Claim 1 characterized by containing 4 fluoridation lithium borate in said nonaqueous electrolyte as electrolyte salt - a lithium secondary battery given in any 1 clause of five.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to a lithium secondary battery, and relates to the lithium secondary battery using gamma butyrolactone as a main solvent in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Using a lithium nickel oxide or a lithium cobalt oxide as positive active material, the lithium secondary battery using the carbon material as negative electrode active material has the voltage of about 4v, and is actively studied from it being high capacity. Since gamma butyrolactone is a high boiling point solvent and it is a stable solvent thermally, the lithium secondary battery using gamma butyrolactone as a solvent of an electrolytic solution is considered to be a battery promising from now on.

[0003]

[Patent documents 1]

JP,2002-164051,A

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, since the film which penetrates a lithium ion good is not formed in the surface in the lithium secondary battery which used gamma butyrolactone for the solvent of the

electrolytic solution when natural graphite is used as negative electrode active material, Charge and discharge became difficult and there was a problem that capacity fell at the time of preservation by a discharge state. this invention person etc. paid his attention to the quantity of the sulfur element contained in a carbon material as the technique of solving such a problem. in the patent documents 1, it is desirable that using the graphite with which graphitization is not progressing as negative electrode active material is proposed, it is the impurities of graphite, and the content of the sulfur considered to cause a lithium ion and a side reaction is 1000 ppm or less -- the purport indication is carried out. that is, by the content of the sulfur in a carbon material being 1000 ppm or less, the occlusion and the burst size of a lithium ion can be made to increase, and reduction disassembly of a nonaqueous solvent can be reduced -- the purport indication is carried out.

[0005]

However, in the patent documents 1, the electric discharge conservation characteristic at the time of [with ethylene carbonate desirable as a solvent of an electrolytic solution] the purport description being carried out and using gamma butyrolactone as a solvent of an electrolytic solution is not indicated at all.

[0006]

The purpose of this invention is the lithium secondary battery which used gamma butyrolactone as a main solvent, and there is in offering the lithium secondary battery excellent in the electric discharge conservation characteristic.

[0007]

[Means for Solving the Problem]

This invention is the lithium secondary battery equipped with the negative electrode containing negative electrode active material, the plus terminal containing positive active material, and the nonaqueous electrolyte which contains gamma butyrolactone as main solvents. Negative electrode active material is the carbon material containing 15 ppm or more of sulfur elements, and it is characterized by the sulfur element in nonaqueous electrolyte being 4 ppm or less.

[0008]

In the battery using the nonaqueous electrolyte which uses gamma butyrolactone as a main solvent, the good film of ionic permeability is hard to be formed in the surface of the carbon material which is negative electrode active material, for this reason, capacity falls in long-term preservation or high temperature preservation, and it is thought that an electric discharge conservation characteristic worsens.

[0009]

As negative electrode active material, using the carbon material containing 15 ppm or more of sulfur elements, when a sulfur element uses the nonaqueous electrolyte which is 4 ppm or less, an electric discharge conservation characteristic can be raised according to this invention. This is considered to be because for a film with good lithium ion permeability to be formed on the surface of a carbon material by using such a carbon material and nonaqueous electrolyte.

[0010]

When sulfur contains 15 ppm or more in a carbon material, the compound of lithium and sulfur generates on the surface of a carbon material, and is considered that a precise film is formed with this as the starting point. As for a carbon material, it is still more desirable

that 20 ppm or more of sulfur elements are included. However, when the quantity of the sulfur in a carbon material increases too much, the quantity of the compound of lithium and sulfur increases and a possibility that a bad influence may arise is in charge-and-discharge characteristics -- charge-and-discharge efficiency falls. Therefore, it is 200 ppm or less that it is 1000 ppm or less desirable still more preferably, and the quantity of the sulfur element in a carbon material is 50 ppm or less especially preferably.

[0011]

If more sulfur elements than 4 ppm exist in nonaqueous electrolyte, a Reason is not certain, but the sulfur in an electrolytic solution shows reactivity to the film generated on the carbon material surface, and is considered that a film becomes unstable.

[0012]

In this invention, it is desirable that the film formation agent which has polymerization nature, such as vinylene carbonate and vinyl-polymers ethylene carbonate, contains in nonaqueous electrolyte. When such a film formation agent contains, it is thought that a still better and precise film is formed in the carbon material surface. as for such a film formation agent, it is desirable that more than 2 weight parts are contained to the nonaqueous electrolyte 100 weight part containing a solvent and solute -- 2 - 10 weight

**** rare ***** -- things are still more desirable.

[0013]

In this invention, it is desirable that 25 ppm or more of silicon elements are contained in the carbon material which is negative electrode active material. Although the details of this Reason are not clear, when a silicon element contains, it is thought that it is for the activity part to which an electric discharge conservation characteristic is reduced to decrease. In addition, as for the content of a silicon element, it is desirable that it is 200 ppm or less.

[0014]

Moreover, as for the iron element in the carbon material which is negative electrode active material, in this invention, it is desirable that it is 60 ppm or less. When an iron element contains, oxidation reduction becomes is easy to be carried out, and it thinks for charge-and-discharge characteristics to fall.

[0015]

[the carbon material used as negative electrode active material in this invention] [can use as negative electrode active material of a lithium secondary battery, especially if the content of a sulfur element is 15 ppm or more, are not limited, but] It is the range whose spacing (d002) of the field searched for by an X diffraction (002) is 0.335-0.338nm. And that whose size (LC) of the microcrystal of c axial direction is 30nm or more is desirable, it is the range whose spacing (d002) is 0.335-0.336nm further, and especially a thing of 100nm or more has the desirable size (LC) of microcrystal. By using such a carbon material, electric discharge capacity can be raised further.

[0016]

It is not limited especially if it is the positive active material which can be used for a lithium secondary battery as positive active material used in this invention, and a lithium content transition-metals oxide is illustrated. Specifically, what is expressed with the formula of LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , and $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ($x+y=1$, $0 < x < 1$) is mentioned. Moreover, $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ (here, [M]) It is at least one sort chosen from Mn, Fe, Zn, Ti, Cr, Mg, and aluminum, Cu and Ga, and a, b, and c are numbers with which it is

satisfied of $a+b+c=1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, and $0 < c$. What is expressed with a formula is illustrated.

[0017]

In this invention, gamma butyrolactone is used for nonaqueous electrolyte as a main solvent. Therefore, as for gamma butyrolactone, it is desirable to be contained 90% or more to the whole solvent, and being contained 95% or more is still more desirable. As a solvent which can be used together with gamma butyrolactone For example, propylene carbonate, ethylene carbonate, dimethyl sulfoxide, dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, diethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, tetrahydrofuran, etc. are mentioned.

[0018]

Moreover, in order to form a film good and precise as mentioned above, it is desirable that film formation agents, such as carbonate which has polymerization nature machines, such as a double bond, contain.

Moreover, since gamma butyrolactone does not get wet easily in separators, such as a product made from polypropylene, in order to wet a separator, it is desirable [butyrolactone] that the surfactant is added by the electrolytic solution. Trioctyl phosphate etc. is mentioned as such a surfactant. As for such an amount of addition of a surfactant, it is desirable that it is 0.01 - 10 weight part to the nonaqueous electrolyte 100 weight part containing a solvent and solute (electrolyte salt).

[0019]

As solute (electrolyte salt) used for nonaqueous electrolyte in this invention LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , and $\text{LiN}(\text{ClF}_2)_m + 1\text{SO}_2$ ($\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2$) (1 --) As for m, one or more integers, $\text{LiC}(\text{CpF}_2)_p + 1\text{SO}_2$ ($\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2$) ($\text{CrF}_2)_r + 1\text{SO}_2$) (p, q, and r are one or more integers), etc. are mentioned. Since a stable film is formed by including LiBF_4 (4 fluorination lithium borate) especially, it is desirable that this is included at least as solute. In nonaqueous electrolyte, it is desirable still more desirable that it is the concentration of 0.1-1.5mol/l., and the content of solute is 0.5-1.5mol/l. in concentration.

[0020]

[Embodiment of the Invention]

Although a concrete work example explains this invention hereafter, in the range which is not limited to the following work examples and does not change the summary, it changes suitably and this invention can be carried out.

[0021]

[Production of a plus terminal]

Positive active material (LiCoO_2) and an electric conduction agent (the end of carbon powder) were mixed by the bulk density of 90:5, and positive electrode mixture was obtained. And the above-mentioned positive electrode mixture was added in the solution made to dissolve the fluororesin powder (polyvinylidene fluoride) as a binder in a N-methyl-2-pyrrolidone, and positive electrode mixture and polyvinylidene fluoride prepared the slurry which became the bulk density of 95:5. This slurry was applied to the positive electrode current collector which consists of aluminum foil with the doctor blade method, this was rolled after dryness, and the plus terminal was produced.

[0022]

[Production of the negative electrode]

a-d was used in the end of carbon powder which is the following sulfur contents, silicon

contents, and iron content as negative electrode active material. In addition, each content is the value measured by ICP (inductive coupling high frequency plasma) emission spectrochemical analysis.

[0023]

The end a of carbon powder: The sulfur content of 44 ppm, the silicon content of 78 ppm, 48 ppm of iron content

The end b of carbon powder: The sulfur content of 16 ppm, the silicon content of 40 ppm, 26 ppm of iron content

The end c of carbon powder: The sulfur content of 7 ppm, the silicon content of 7 ppm, 76 ppm of iron content

The end d of carbon powder: The sulfur content of 85 ppm, the silicon content of 30 ppm, 30 ppm of iron content

Mixed the styrene-butadiene-rubber (SBR) 1 weight part and the carboxymethylcellulose (CMC) 1.5 weight part, considered it as negative electrode mixture, water was made to distribute this in 97.5 weight parts, and slurry was prepared in them in the end of carbon powder. This slurry was applied to both sides of copper foil which is a negative electrode collector with the doctor blade method, after drying, it rolled and each negative electrode was produced.

[0024]

[Production of an electrolytic solution]

LiBF₄ were dissolved in gamma butyrolactone so that it might become the concentration of 1.2mol/l., 4 weight part addition of 5 weight parts and the vinylene carbonate was carried out for trioctyl phosphate as a surfactant to this solution 100 weight part, and the electrolytic solution was prepared.

[0025]

[The assembly of a battery]

The fine porous membrane made from polypropylene of ionic permeability was used as a separator. After rolling this separator several rounds, the separator was made to intervene between a plus terminal and the negative electrode, it rolled round to spiral shape, and the electrode object was produced. At this time, it rolled round so that each collecting lead of a plus terminal and the negative electrode might project for reverse in a longitudinal direction mutually from an electrode object. This electrode object was inserted into the battery can, the negative electrode lead was attached to the electrode can bottom part by spot welding, and the positive electrode lead was attached like the battery lid bottom. After pouring in an electrolytic solution, it obturated and each following battery was produced. It is as [of a-d and each battery] follows [relation] in the end of carbon powder which is negative electrode active material.

[0026]

This invention battery A1: The end a of carbon powder

This invention battery A2: The end b of carbon powder

Comparison battery X1: The end c of carbon powder

Comparison battery X2: The end d of carbon powder

[0027]

[Evaluation of an electric discharge conservation characteristic]

About each above-mentioned battery, the electric discharge conservation characteristic was evaluated as follows. As preservation conditions, temperature:60 degree C, and

period:20 days were taken, the electric discharge capacity before preservation and after preservation was measured, and the deduction coefficient of capacity called for by the following formulas was computed.

[0028]

Deduction-coefficient-of-capacity (%) = [1-(electric discharge capacity after preservation) / (electric discharge capacity before preservation)] x100

The charge and discharge before preservation and after preservation were performed as follows.

[0029]

At 25 degrees C, it charged until voltage amounted to 4.2V in the constant current of 1.7A, and it charged until the current value reached the pan with the constant voltage of 4.2V at 0.075A. Then, at 25 degrees C, according to the constant current of 0.34A, it discharged until voltage amounted to 2.75V.

The deduction coefficient of capacity of each battery is shown in Table 1.

[0030]

[Measurement of the sulfur content in an electrolytic solution]

The electrolytic solution after a battery assembly was extracted and the sulfur content in an electrolytic solution was measured by ICP emission spectrochemical analysis.

[0031]

In addition, the limit of detection of the sulfur content by this method is 4 ppm.

Therefore, about what was not able to detect a sulfur content by this method, it may be less than 4 ppm.

[0032]

[Table 1]

		炭素粉末	硫黄含有量 (ppm)	珪素含有量 (ppm)	鉄含有量 (ppm)	電解液中の 硫黄含有量 (ppm)	容量低下率 (%)
本発明電池	A1	a	44	78	48	4 未満	1
	A2	b	16	40	26	4 未満	19
比較電池	X1	c	7	7	76	4 未満	24
	X2	d	85	30	30	27	100

[0033]

It turns out that the deduction coefficient of capacity is small and this invention batteries A1 and A2 are excellent in an electric discharge conservation characteristic compared with the comparison battery X1 so that clearly from Table 1. From this, the sulfur content contained in a carbon material is understood that 15 ppm or more are desirable.

Especially this invention [sulfur content] battery A1 using a carbon material of 20 ppm or more shows the good electric discharge conservation characteristic rather than this invention battery A2, and understands that 20 ppm or more are still more desirable for a sulfur content.

[0034]

Like the comparison battery X2, when the sulfur content in an electrolytic solution increases more than 4 ppm, it turns out that a deduction coefficient of capacity becomes

very large, and an electric discharge conservation characteristic worsens. The sulfur in an electrolytic solution causes the film and side reaction on the surface of a carbon material during preservation, and this is considered because the stability of the film became low.

[0035]

[Effect of the Invention]

As mentioned above, in the lithium secondary battery using gamma butyrolactone as a main solvent, an electric discharge conservation characteristic, i.e., the conservation characteristic in a discharge state, can be raised by following this invention.